

dr hab. inż. Ryszard Korbutowicz, prof. PWr
Politechnika Wrocławska
Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów
Katedra Mikroelektroniki i Nanotechnologii
ryszard.korbutowicz@pwr.edu.pl

Wrocław, dn. 25.05.2023 r.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
Biuro Rady Dyscypliny
Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika
i Technologie Kosmiczne
wpłynęło dnia 30.05.2023
za 29 zat.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Kuliś-Kapuścińskiej

zatytułowanej

*Characterization of surface properties of low dimensional zinc oxide ZnO nanostructures
for potential microelectronics application*

Podstawa opracowania

Recenzja powstała na prośbę Rady Dyscypliny Naukowej Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Politechniki Śląskiej w Gliwicach, zgodnie z uchwałą nr 14/2023 z dnia 28.03.2023 r. i przekazaną mi pismem z dnia 12.04.2023 r. nr RDAE-ETK/26/2023 RDAEEKT.512.4.2023, podpisanym przez Przewodniczącą Rady Dyscypliny Naukowej Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne, Panią dr hab. inż. Monikę Kwokę, prof. PŚl.

Celowość podjęcia tematu

Tematyka związana z zastosowaniem nanostruktur przeźroczystych i/lub przewodzących bądź półprzewodzących tlenków metali jest ciągle aktualna. Pojawia się sporo publikacji na temat ZnO, Ga₂O₃, czy też wydawałoby się bardzo dobrze poznanego tlenku cyny SnO₂ w spekcie zastosowania cienkich i bardzo cienkich warstw (struktury dwuwymiarowe) oraz nanodrutów, nanopasków czy nanoprętów. Dotyczą one możliwości zastosowania tych struktur w szeroko rozumianej inżynierii i ochronie środowiska jako sensorów lotnych związków chemicznych pracujących w temperaturze pokojowej (lub niewiele wyższej) oraz w metodach fotokatalitycznych oczyszczania ścieków (np. ścieków farbiarskich).

Konieczność monitorowania składu atmosfery, badania obecności szkodliwych dla organizmów żywych gazów powstających w wyniku działalności obiektów naturalnych (np. wulkanów) czy wytworów ludzkiej techniki powoduje, że opracowanie bardzo czułych, a jednocześnie w miarę prostych i tanich w eksploatacji sensorów jest więcej niż pożądane.

Tu zastosowanie nanostruktur tlenków metali takich jak nanodrut czy nanopaski lub cienkie warstwy z mocno rozwiniętą powierzchnią daje olbrzymie możliwości, bowiem pojawia się dodatkowy, w porównaniu z sensorami bazującymi na materiale objętościowym, czynnik jakim jest bardzo duży stosunek powierzchni czynnej do objętości tych nanostruktur.

Kolejnym aspektem jest możliwość zastosowania takich materiałów w technikach oczyszczania roztworów zanieczyszczonych np. barwnikami, pochodzących np. z przemysłu włókienniczego.

Celowość podjęcia pracy doktorskiej o tak aktualnej i ważnej tematyce jest jak najbardziej uzasadniona i wartościowa.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska została napisana po angielsku i liczy 115 numerowanych stron oraz zawiera 75 rysunków i pięć tabel. W pracy doktorantka, mgr inż. Anna Kuliś-Kapuścińska, zamieściła także spis literatury, aneks zawierający dodatkowe dane, spis stosowanych akronimów, spisy rysunków i tabel, anglo- i polskojęzyczne streszczenia pracy oraz podziękowania. Doktorantka zamieściła w pracy listę 75 źródeł literaturowych, z których skorzystała w czasie prowadzenia badań i pisanie rozprawy. 23 pozycje to publikacje z ostatnich pięciu lat. W czterech publikacjach jest współautorką, w tym w dwu na pierwszej pozycji. Część cytowanych artykułów to prace innych autorów z zespołu.

Rozprawa została podzielona na aż dziewięć rozdziałów zawierających: wstęp przedstawiający powody zajęcia się taką tematyką (rozd. 1.), ogólne opisy niskowymiarowych struktur ZnO oraz metod ich wytwarzania (rozd. 2.); cele i zakres badań własnych (rozd. 3.); opisy stosowanych w pracy metod analitycznych takich jak mikroskopia siła atomowych AFM, skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, spektroskopia elektronów rentgenowskich XPS oraz spektroskopia desorpcji termicznej TDS (rozd. 4.), metodologię charakteryzacji powierzchni wybranych nanostruktur ZnO (rozd. 5.).

W rozdziale 6. przedstawiono wyniki i dyskusję charakterystyki właściwości powierzchni wybranych nanostruktur ZnO. Rozdział 7. to pokazanie możliwości fotokatalitycznych cienkich warstw ZnO w oczyszczaniu roztworów zawierających barwniki, zaś rozdział 8. to badanie nanodrutów ZnO jako czynnika gazoczułego (NO_2) w metodzie powierzchniowego efektu fotonapięciowego SPV. Pracę kończy rozdział 9., czyli konkluzje i wnioski końcowe.

Praca dotyczy badań właściwości powierzchni niskowymiarowych nanostruktur tlenku cynku ZnO z punktu widzenia ich zastosowania mikroelektronicznego. Badane były cienkie warstwy ZnO osadzone na podłożu krzemowym metodą stałoprądowego reaktywnego rozpy-

lania jonowego oraz nanostruktury ZnO w formie nanodrutów syntetyzowane na podłożu krzemowym metodą fizycznego osadzania z fazy pary (VPD). Wszystkie struktury wytworzone były w ośrodkach zewnętrznych w ramach współpracy.

Aby zweryfikować te założenia, doktorantka zastosowała różne rodzaje nanomateriałów ZnO, różne metody analityczne do charakterystyki ich właściwości powierzchniowych, w kontekście potencjalnego zastosowania jako materiału gazoczułego (nanodrut) lub w fotokatalizie barwników (cienkie, porowate warstwy).

Korzystając z mikroskopii AFM, SEM, XPS oraz TDS doktorantka określiła właściwości powierzchni cienkich warstw oraz nanodrutów i nanopasków ZnO. Zbadała chemiczno-atomowy skład powierzchni tych struktur i określiła stechiometrię (a raczej jej brak). Sprawdziła (z pozytywnym efektem) możliwości zastosowania cienkich warstw ZnO do procesu fotokatalizy w rozpadzie barwnika – błękitu metylowego. Z kolei nanodrutu zastosowała do wykrywania NO₂ z zastosowaniem efektu fotonapięcia powierzchniowego. Nanodrutu te były czułe na obecność 0,1 ppm NO₂ już w temperaturze pokojowej.

Merytoryczna ocena rozprawy

Zgodnie z artykułem 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce rozprawa doktorska ma m.in. prezentować ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Doktorantka spełnia te wymagania.

Moim zdaniem tematyka pracy jest oryginalna, interesująca i bardzo dobrze nawiązuje do prowadzonych na świecie badań nad sensorami lotnych związków chemicznych oraz utleniania barwników organicznych w celu oczyszczania ścieków.

Kwestie dyskusyjne i uchybienia

Na początek zajmę się główną tezą pracy, czyli stwierdzeniem, że *wybrane niskowymiarowe nanostruktury ZnO o kontrolowanych i precyzyjnie zdefiniowanych właściwościach powierzchniowych, w tym głównie chemii powierzchni i morfologii powierzchni, mogą mieć szerokie potencjalne zastosowanie praktyczne w mikroelektronice i inżynierii środowiska* jest dość trywialna. Wydaje się, że lepiej by było przedstawić ją w formie celów pracy, szczególnie, że tego typu badania są prowadzone od pewnego czasu w wielu laboratoriach na świecie.

Praca na pierwszy rzut oka sprawia bardzo porządne wrażenie, ale przy uważniejszej lekturze pojawiają się pewne wątpliwości.

Mamy na str. 19. podane podstawowe parametry i właściwości ZnO, ale nie ma podanej informacji o temperaturze, choć wyżej podawana jest ruchliwość nośników w 193,15 °C. Mamy tam też informację o niewielkiej toksyczności tego tlenku, ale wiadomym jest, że ZnO w postaci nanocząstek o rozmiarach dziesiątek nanometrów jest bardzo szkodliwy dla organizmów żywych. Podana jest duża aktywność chemiczna i zdolność do utleniania, a jednocześnie jest to materiał względnie stabilny chemicznie. Jak to wyjaśnić? Podobnie na str. 28. jest mowa o właściwościach antybakteryjnych, przeciwdrobnoustrojowych, a zaraz potem o małej toksyczności.

Czy termin: *bombardowanie wiązką lasera* jest prawidłowy (str. 23. i technika ALD)? W tej metodzie chodzi o ogrzanie targetu i kontrolowane odparowywanie materiału. Nie mamy tu przecież do czynienia z oddziaływaniem mechanicznym.

Praca zawiera liczne i obszerne opisy metod wytwarzania nanostruktur ZnO oraz liczne i obszerne opisy metod badawczych stosowanych przez doktorantkę w pracy. Moim zdaniem są one zbyt obszerne. Jako technolog wolałbym się dowiedzieć np. jaka była grubość porowatej warstwy ZnO. Dodatkowo, przywykłem, że ocena jakości krystalicznej struktur potwierdzona jest danymi z dyfrakcji rentgenowskiej XRD, a nie tylko badaniami z użyciem AFM i obserwacji powierzchni za pomocą HR SEM. Dodatkowo można by uzyskać informację o wielkości ziaren oraz o orientacji przestrzennej, bo może to mieć wpływ na parametry powierzchniowe ZnO. Bardziej szczegółowa analiza z użyciem HR SEM (przy większym powiększeniu) pewnie by pokazała, że ta cienka warstwa ZnO dopiero zaczyna krystalizować.

Na stronie 48. pojawia się informacja o *składzie chemicznym powierzchni i odpowiadającym mu względnym stężeniu różnych pierwiastków (atomów), nawet na poziomie 0,01 monowarstwy*. Biorąc pod uwagę przybliżone wartości parametrów sieciowych ZnO (heksagonalnego) $a=b= 3,2 \text{ \AA}$ i $c= 5,1 \text{ \AA}$ oraz rozmiary atomów, to informacja o „0,01 monowarstwy” jawi się dziwnie.

W opisie spektroskopii desorpcji termicznej pojawia się informacja o ultrawysokiej próżni. Jaki był poziom próżni w metodzie TDS? I drugie pytanie: jaki jest wpływ desorpcji niskotemperaturowej, ale w warunkach UHV, czy nie ma to wpływu na wyniki badań?

Przy analizie wyników TDS pojawia się informacja o desorpcji cząsteczkowego wodoru H_2 i wysokiej jakości krystalicznej nanodrutów. Co może być przyczyną? Kolejna sprawa: zwiększenia stopnia niestechiometryczności nanodrutów po desorpcji zanieczyszczeń z powierzchni?

Przy analizie wyników XPS dla warstw ZnO i nanodrutów ZnO dobrze by było nałożyć na siebie odpowiednie krzywe i porównać wyniki.

Jednym z wyników badań i analiz jest fakt zaniku obecności węgla na powierzchni nanodrutów ZnO, ale przecież jeśli nastąpi ponowny kontakt próbek z powietrzem atmosferycznym, to węgiel się pojawi ponownie.

Opis eksperymentu dotyczącego fotokatalizy przeprowadzonej w roztworze błękitu metylowego jest niechronologiczny i pogmatwany (str. 88. i 89.).

Jak należy rozumieć osiągnięcie *10% równowagi adsorpcji-desorpcji* (str. 89) po czterech cyklach. A propos cykli, czy jednak nie należało brać nowy roztwór błękitu metylowego za każdym razem? Przy omawianiu wyników tych badań przydałoby się umieścić kilka zdjęć kuwet z zawartością w różnych punktach czasowych. Czy rozważano wygrzewanie warstw ZnO po płukaniu i suszeniu w strumieniu powietrza? Dodatkowo nie wiadomo ile było ZnO jako katalizatora. Znamy tylko objętość i stężenie błękitu metylowego.

Analizując przydatność ZnO jako czynnika pozwalającego na fotodegradację barwnika organicznego istotnym jest nie tylko pomiar zmiany jego stężenia (co doktorantka realizowała mierząc absorbancję przy długości fali 663 nm), ale także określenie rodzaju i ilości produktów degradacji, do czego przydatne by było wykonanie analiz w zakresie długości fali od 280 nm. W wypadku fotokatalitycznego utleniania związków organicznych należy się liczyć z tym, że nie nastąpi pełne utlenienie związku do CO₂ i H₂O (mineralizacja), lecz że powstaną produkty/związki pośrednie.

Jak należy rozumieć informację o wyborze warstw z porowatą, rozwiniętą powierzchnią do fotokatalizy i jednocześnie, że dodatkowe wygrzewanie w 700 °C spłaszcza powierzchnię, *co jest kluczowe dla ich potencjalnego zastosowania fotokatalitycznego?*

I na koniec: przydałyby się eksperymenty krzyżowe, tzn. użycie warstw ZnO do wykrywania szkodliwych gazów i nanodrutów ZnO do fotokatalizy.

Inne drobne uwagi, w tym redakcyjne, przekazane zostały doktorantce osobno.

Podsumowanie i wniosek końcowy

W podsumowaniu recenzji pragnę podkreślić, że tematyka, którą zajęła się mgr inż. Anna Kuliś-Kapuścińska w przedłożonej mi do oceny rozprawie doktorskiej jest bardzo aktualna i znacząca z punktu widzenia poznawczego i aplikacyjnego. Uważam, że Doktorantka wykazała się:

- wiedzą teoretyczną w dyscyplinie naukowej automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne, czego odzwierciedlenie znajdujemy m.in. analizie i dyskusji uzyskanych wyników,

- umiejętnością samodzielnego prowadzenia prac naukowych, o czym świadczy m.in. współpraca z ośrodkami krajowymi i zagranicznymi i przeprowadzenie opisanych w pracy doktorskiej badań wymagających sporej koordynacji: przygotowanie struktur ZnO i części pomiarów oraz analiz w ośrodkach obcych,
- rozwiązała problemy naukowe sprawdzając zdolność cienkiej, porowatej warstwy ZnO do oczyszczania ścieków farbiarskich oraz możliwość wykrywania przez nanodruły i nanopaski ZnO gazów w temperaturze pokojowej, a wyniki przeprowadzonych badań i analiz mogą znaleźć zastosowanie w sferze gospodarczej.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Anny Kuliś-Kapuścińskiej pt. *Characterization of surface properties of low dimensional zinc oxide ZnO nanostructures for potential microelectronics application* spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. z 2017 r. poz. 1789), oraz zgodnie z Ustawą z 3 lipca 2018 r. – Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz. 1669 z późn. zm.) w dziedzinie nauk inżyniersko-technicznych, w dyscyplinie automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne. Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Naukowej Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Politechniki Śląskiej w Gliwicach o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.